

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-87656

(43)公開日 平成6年(1994)3月29日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 4 B 35/56

識別記号

3 0 1 E

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-260856

(22)出願日 平成4年(1992)9月3日

(71)出願人 000221144

東芝タンガロイ株式会社

神奈川県川崎市幸区塚越1丁目7番地

(72)発明者 小林 正樹

神奈川県川崎市幸区塚越1丁目7番地 東

芝タンガロイ株式会社内

(72)発明者 栗田 広明

神奈川県川崎市幸区塚越1丁目7番地 東

芝タンガロイ株式会社内

(54)【発明の名称】 タンタル含有複合化合物基焼結体及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 粒成長を抑制し、かつ高温で軟化が生じなく、緻密な高強度のタンタル含有複合化合物基焼結体を提供する。

【構成】 タンタルの含有した複合炭化物及び／又はタンタルの含有した複合炭化物が50体積%以上含まれたタンタル含有複合化合物基焼結体。

【構成】 フィラメントやヒーターとして用いられる従来の炭化タンタル100%からなる焼結体に比べて、微粒で残留巣孔も少なく、緻密な焼結体であり、強度において、約45～100%増加するという顕著な効果がある。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 次式(A)で表わせる複化合物と、不可避免不純物からなることを特徴とするタンタル含有複化合物基焼結体。

$(Ta_x, My)(C\alpha, N\beta)m \cdots \cdots (A)$

但し、Ta: タンタル, M: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Mo, Wの中の1種以上からなり、C: カーボン、N: 窒素、

xは、金属元素中のTaの原子比、yは、金属元素中のMの原子比を表わし、 $x+y=1$ 、 $0.98 \geq x \geq 0.5$  10 からなり、

$\alpha$ は、非金属元素中のCの原子比、 $\beta$ は、非金属元素中のNの原子比を表わし、 $\alpha+\beta=1$ 、 $1 \geq \alpha \geq 0.5$  からなり、

mは、金属元素の原子比を1とした場合の非金属元素の原子比を表わし、 $1.0 \geq m \geq 0.8$  からなる。

【請求項2】 請求項1に記載の複化合物が50体積%以上と、残り炭素、黒鉛、または周期律表の4a, 5a, 6a族金属のホウ化物、ケイ化物及びこれらの相互固溶体、ホウ素の炭化物、窒化物、もしくはReの中の1種以上の分散相と不可避免不純物からなることを特徴とするタンタル含有複化合物基焼結体。

【請求項3】 炭化タンタルの粉末と、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Mo, Wの炭化物、窒化物及びこれらの相互固溶体の中の1種以上の粉末と、または必要に応じて炭素、黒鉛、もしくは周期律表の4a, 5a, 6a族金属のホウ化物、ケイ化物及びこれらの相互固溶体、ホウ素の炭化物、窒化物、あるいはReの中の1種以上の分散相形成粉末を混在させた配合粉末100体積%に対し、Fe, Ni, Co, Cr及びこれらを含む合金の中の1種以上の焼結促進用金属を外掛で0.01~3.0体積%添加、または混合粉砕媒介物から混入させて混合粉末とする第1工程と、該混合粉末を所定形状の粉末成形体にする第2工程と、該粉末成形体を1 Torr以下の真空中で1600℃以上に加熱し、該焼結促進用金属を飛散させて請求項1または2記載の焼結体とする第3工程とからなるタンタル含有複化合物基焼結体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、タンタルを含む複炭化物及び／又は複炭窒化物を主成分として含有するタンタル含有複化合物基焼結体及びその製造方法に関し、特に超高温用炉治具、高温装置用部品、加熱用ヒーター、フィラメント等に最適なタンタル含有複化合物基焼結体及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 炭化タンタルは、約3400℃~3900℃の高融点を有し、強度、靱性及び耐食性に優れており、かつ黄褐色系の有色物質である。そこで、これらの

諸特性値を応用した炭化タンタル焼結体又は炭化タンタル焼結合金が提案されており、その代表的なものとして、特開昭50-80303号公報、特開昭47-37670号公報及び特開昭55-107751号公報がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 特開昭50-80303号公報には、炭化タンタル粉末にポリビニールアルコールを加えた後成形した粉末成形体を不活性雰囲気中、約1800℃で予備焼結し、次いで0.1~0.3容積%のプロパンを含んだアルゴンガス雰囲気中、約3000℃で焼結して炭化タンタル焼結体を得る方法、及び白熱電灯用フィラメントとしての炭化タンタル焼結体の製造方法が記載されている。

【0004】 この同公報に記載の炭化タンタル焼結体は、約3000℃という高温で焼結されていることから炭化タンタル結晶が粒成長し、強度が低く、破損しやすいという問題がある。

【0005】 また、特開昭47-37670号公報には、Ni, Co, Feの1種以上を30%以下と、Mo, Ti, Cr, V, Nb, Ta, W, Zrの1種以上を5%以下と、残り炭化タンタルからなる腕時計ケース用の炭化タンタル基焼結合金について記載されており、特開昭55-107751号公報には、Ni, Mo及びCrを含み、残り炭化タンタルを主成分とする濃い黄金色を有する炭化タンタル基焼結合金が記載されている。

【0006】 これら両公報に記載の炭化タンタル基焼結合金は、前述した炭化タンタルの有色性を利用した裝飾部品を目的としているものであり、ヒーターやフィラメント等の高温用材料として用いる場合には、焼結合金中に含まれている金属又は合金の軟化により実用できないという問題がある。

【0007】 本発明は、上述のような問題点を解決したもので、具体的には、炭化タンタルに他の化合物を固溶させて、粒成長を抑制し、しかも高温での軟化が生じないようにしたタンタル含有の複炭化物及び／又は複炭窒化物の焼結体、又はさらに粒成長を抑制及び焼結体の緻密化に寄与する分散相を存在させて、高強度なタンタル含有複化合物基焼結体及びその製造方法の提供を目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、フィラメントに用いられている従来の炭化タンタル焼結体は、強度が低く、所定の形状に加工成形するとき、または実用のためのセッティングや実用後に破損しやすいという問題があること、そこでこの問題を解決するための検討を行っていた所、炭化タンタル焼結体の強度低下は、気孔と炭化タンタル自体の粒成長に起因していること、これを解決するには、特定金属を少量添加し、焼結時に飛散させれば緻密な焼結体を得られること、炭化タンタルを

3

他物質との固溶体にすると粒成長が抑制されること、及びさらに必要に応じて固溶体の粒成長を抑制する特定物質を焼結体中に存在させると高強度になるという知見を得て、本発明を完成させるに至ったものである。

【0009】すなわち、本発明のタンタル含有複合化合物基焼結体は、次式で表わせる複合化合物 ( $Ta_x, M_y$ ) ( $C\alpha, N\beta$ )  $m$ 、(但し、 $Ta$ :タンタル、 $M$ : $Ti, Zr, Hf, V, Nb, Cr, Mo, W$ の中の1種以上からなり、 $C$ :カーボン、 $N$ :窒素、 $x$ は、金属元素中の $Ta$ の原子比、 $y$ は金属元素中の $M$ の原子比を表わし、 $x+y=1$ 、 $0.98 \geq x \geq 0.5$ からなり、 $\alpha$ は非金属元素中の $C$ の原子比、 $\beta$ は非金属元素中の $N$ の原子比を表わし、 $\alpha+\beta=1$ 、 $1 \geq \alpha \geq 0.5$ からなり、 $m$ は、金属元素の原子比を1とした場合の非金属元素の原子比を表わし、 $1.0 \geq m \geq 0.8$ からなる。)と不可避不純物からなる焼結体である。

【0010】本発明の焼結体は、実質的には、100%の複合化合物からなっており、他に、後述する出発原料中に含まれている不可避不純物または後述する製造工程の主として混合粉碎時に混合粉碎媒介物から混入する不可避不純物が微量(1vol%以下)存在しているものである。この複合化合物は、タンタルの含有した複合化合物及び/又はタンタルの含有した複合炭窒化物からなっており、具体的には、例えば( $Ta, Ti$ ) $C$ 、( $Ta, Zr$ ) $C$ 、( $Ta, Hf$ ) $C$ 、( $Ta, V$ ) $C$ 、( $Ta, Nb$ ) $C$ 、( $Ta, Mo$ ) $C$ 、( $Ta, W$ ) $C$ 、( $Ta, Ti$ )( $C, N$ )、( $Ta, Zr$ )( $C, N$ )、( $Ta, Hf$ )( $C, N$ )、( $Ta, V$ )( $C, N$ )、( $Ta, Nb$ )( $C, N$ )、( $Ta, Ti, Zr$ ) $C$ 、( $Ta, Ti, W$ ) $C$ 、( $Ta, Ti, Nb, W$ ) $C$ 、( $Ta, Ti, Hf$ )( $C, N$ )を挙げることができる。

【0011】複合化合物を構成している $Ta$ の原子比 $x$ が0.98を超えて多くなると、相対的に $M$ の原子比が0.02未満になるために、複合化合物の粒成長抑制効果の低下及び焼結体の強度低下が生じ、逆に $x$ が0.5未満になると、複合化合物が粗大化になると共に、焼結体の耐熱性の低下が生じる。また、複合化合物を構成しているカーボン( $C$ )の原子比 $\alpha$ が0.5未満になると、相対的に窒素( $N$ )の原子比 $\beta$ が0.5を超えて多くなるために、焼結体の強度及び耐熱性の低下が生じる。さらに、複合化合物を構成している全金属元素の原子比を1とした場合の非金属元素の原子比 $m$ が0.8未満になると、焼結体の強度低下が顕著になる。

【0012】このタンタルの含有した複合化合物の50体積%以下を炭素、黒鉛、または周期律表の4a、5a、6a族金属のホウ化物、ケイ化物及びこれらの相互固溶体、ホウ素の炭化物、窒化物、もしくは $Re$ の中の1種以上の分散相で置換した焼結体とすることも好ましい。

4

【0013】複合化合物と分散相とでなる本発明の焼結体の場合は、分散相により複合化合物の粒成長抑制が著しくなり、高強度焼結体が得られやすくなる。分散相は、具体的には、例えば各種の炭素、黒鉛、 $TiB_2$ 、 $ZrB_2$ 、 $HfB_2$ 、 $TaB_2$ 、 $NbB_2$ 、 $VB_2$ 、 $CrB_2$ 、 $MoB$ 、 $WB$ 、 $W_2B_5$ 、 $TiSi_2$ 、 $ZrSi_2$ 、 $HfSi_2$ 、 $VS_i_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $WS_i_2$ 、 $B_4C$ 、 $BN$ 、 $Re$ 、( $Ti, Mo$ ) $Si_2$ 、( $Ti, W$ ) $Si_2$ 、( $Ti, Mo, W$ ) $Si_2$ を挙げることができる。これらの分散相の内、炭素、黒鉛、 $TiB_2$ 、 $ZrB_2$ 、 $HfB_2$ 、 $TaB_2$ は、高融点であること、複合化合物の粒成長抑制効果が高いこと及び緻密な焼結体が得られやすいことから、特に好ましい。この分散相の含有量が50体積%を超えて多くなると、相対的に複合化合物が50体積%未満となるために、強度、靱性及び耐熱性の低下が顕著となる。

【0014】本発明の焼結体を作製するには、従来の粉末冶金法でもって、焼結工程にホットプレス法またはカプセルによる熱間静水圧(HIP)法を行っても良好な焼結体が得られるが、特に次の方法で行うと、複雑形状品、線形状等の成形性の困難な形状においても寸法精度が優れ、安価で容易に得ることができるので好ましい。

【0015】すなわち、本発明のタンタル含有複合化合物基焼結体の製造方法は、炭化タンタルの粉末と、 $Ti, Zr, Hf, V, Nb, Mo, W$ の炭化物、窒化物及びこれらの相互固溶体の中の1種以上の粉末と、または必要に応じて炭素、黒鉛、もしくは周期律表の4a、5a、6a族金属のホウ化物、ケイ化物及びこれらの相互固溶体、ホウ素の炭化物、窒化物、あるいは $Re$ の中の1種以上の分散相形成粉末を混在させた配合粉末100体積%に対し、 $Fe, Ni, Co, Cr$ 及びこれらを含む合金の中の1種以上の焼結促進用金属を外掛で0.01~3.0体積%添加、または混合粉碎媒介物から混入させて混合粉末とする第1工程と、該混合粉末を所定形状の粉末成形体にする第2工程と、該粉末成形体を1 Torr以下の真空中で1600℃以上に加熱し、該焼結促進用金属を飛散させて焼結体とする第3工程とからなる方法である。

【0016】本発明の製造方法における第1工程中の配合粉末は、目的とするタンタル含有の複合化合物粉末を用いることもできるが、複合化合物を形成する炭化タンタルの粉末と、 $Ti, Zr, Hf, V, Nb, Mo, W$ の炭化物、窒化物及びこれらの相互固溶体の中の1種以上の粉末とからなる場合が好ましく、または必要に応じてこれらに分散相形成粉末の混在している場合、あるいは、さらに必要に応じて、焼結促進用金属が添加されている場合がある。

【0017】これらの配合粉末の内、炭化タンタル粉末は、立方晶炭化タンタルまたは六方晶炭化タンタルに黒鉛や炭素を加えて第3工程の加熱時に反応焼結を行わせ

5

て立方晶炭化タンタルとすることもできる。また、分散相形成粉末は、前述した本発明の焼結体中の分散相、もしくは分散相の前駆体物質、例えば炭素や黒鉛を選定する場合は、炭素や黒鉛の前駆体としての樹脂等の有機化合物、炭化ホウ素を選定する場合は、炭化ホウ素の前駆体としての金属ホウ素と、炭素や黒鉛との組合わせである。この分散相形成粉末は、分散性をよくするために、サブミクロンの微粉末を用いることが好ましい。

【0018】第1工程における焼結促進用金属は、焼結促進用金属の粉末を配合粉末中に添加することも勿論好ましいが、配合粉末の混合時に、混合粉碎するために用いる、例えばボールミルの混合容器やボールミル用ボール等の混合粉碎媒介物、具体的には、ステンレス製混合容器や超硬合金で内張した混合容器の内壁から混入する焼結促進用金属及び超硬合金製ボールやステンレス製ボール等のボール表面から混入する焼結促進用金属であってもよい。焼結促進用金属は、第3工程の加熱焼結時に飛散させて、焼結体中に残存させないようにすることが好ましく、特に、フィラメントやヒーターのように高温用の用途には、特に焼結促進用金属が不可避不純物として残存したとしても、その残存量が0.5体積%以下と少なくすることが好ましい。焼結促進用金属が外掛で0.01体積%未満になると、焼結の促進効果及び緻密な焼結体にする効果が著しく弱く、逆に3体積%を超えて多くなると、複合化合物の粒成長が顕著になること、飛散時に粗大な巣孔が生じ強度の低下が顕著になる。特に、焼結促進用金属の含有量は、外掛で0.1~0.5体積%が好ましい。

【0019】本発明の製造方法における第2工程は、従来の粉末冶金における粉末成形体の作製方法、具体的には、例えば押出し成形法、遠心成形法、鋳込成形法、金型成形法、射出成形法、によって行うことができる。

【0020】また、本発明の製造方法における第3工程での真空度は、 $10^{-2}$ Torr以下、温度は1800~2000℃で行うと、焼結促進用金属が飛散しやすく、かつ複合化合物の粗大化も抑制されやすく、特に好ましいことである。

【0021】

6

【作用】本発明の焼結体は、複合化合物を形成するタンタル以外の金属元素(M)が複合化合物の粒成長抑制作用をすると共に、分散相も複合化合物の粒成長抑制作用をし、この両者が焼結体の緻密化、強度向上及び靱性の向上作用をし、複合化合物を形成しているタンタルが高温における焼結体の耐熱性向上作用をしているものである。

【0022】また、本発明の製造方法は、焼結促進用金属が焼結の促進作用と緻密化を高める作用をし、焼結後には、焼結促進用金属が飛散されて、焼結体の高温での強度低下及び耐熱性の低下の防止作用となっている。

【0023】

【実施例】平均粒径1.0 $\mu$ mのTaC粉末、平均粒径1~2 $\mu$ m内のHfC、ZrC、HfN、Ni、NbC、黒鉛、TiB<sub>2</sub>、WC、BN、Re、Ta<sub>2</sub>N、Ti<sub>2</sub>N、ZrH<sub>2</sub>の粉末を用いて表1に示す組成成分に配合した配合粉末を、ステンレス製ボットに装入し、超硬合金製ボールと共に、それぞれ2時間、遊星ボールミルによる混合粉碎を行い、混合粉末を得た。

【0024】こうして得た混合粉末を金型に充填し、1ton/cm<sup>2</sup>で加圧し、粉末成形体を得た。この粉末成形体をカーボンヒーターでなる真空焼結炉内に設置し、約 $10^{-2}$ Torrの真空中で2000℃、1時間保持の条件で焼結し、本発明品1~8及び比較品1~6の各焼結体を得た。

【0025】各焼結体をJIS規格の抗折力試験片(3.0×4.0×3.5mm)に切断及び研削加工し、抗折強度を測定した後、ダイヤモンドペーストでラップ仕上げした表面を組織観察及びビッカース硬さ(1kgf荷重)測定し、その結果を表2に記載した。また、各焼結体の組成成分は、X線回折、C分析、N分析でもって調べて、その結果を表1に併記した。

【0026】尚、混合粉碎後の混合粉末中に混入している焼結促進用金属を測定した所、約0.1体積%のステンレス(Fe-18%Cr-8%Cr)と約2体積%の超硬合金(WC-10%Co)が混入していた。

【0027】

【表1】

7		8
試料 番号	配合組成成分 (vol %)	焼結体組成成分 (vol %)
本 発 明 品	1 97TaC - 3HfC	100 (Ta0.98, Hf0.02) C0.97
	2 90TaC - 10ZrC	100 (Ta0.92, Zr0.08) C0.96
	3 50TaC - 50ZrC	100 (Ta0.55, Zr0.45) C0.94
	4 80TaC - 20HfN - 1Ni	100 (Ta0.89, Hf0.11) (C0.91, N0.09) 0.92
	5 80TaC - 10NbC - 10黒鉛	90 (Ta0.89, Nb0.11) C0.97 - 10黒鉛
	6 80TaC - 10ZrC - 10TiB <sub>2</sub>	90 (Ta0.91, Zr0.09) C0.96 - 10TiB <sub>2</sub>
	7 80TaC - 10WC - 10BN	90 (Ta0.89, W0.11) C0.92 - 10BN
	8 80TaC - 10ZrC - 10Re	90 (Ta0.91, Zr0.09) C0.95 - 10Re
比 較 品	1 100TaC	100TaC0.94
	2 99TaC - 1HfN	100 (Ta0.99, Hf0.01) (C0.99, N0.01) 0.96
	3 40TaC - 60NbC	100 (Ta0.40, Nb0.60) C0.95
	4 40TaC - 40Ta <sub>2</sub> N - 20TiN	100 (Ta0.77, Ti0.23) (C0.43, N0.57) 0.89
	5 80TaC - 20ZrH <sub>2</sub>	100 (Ta0.76, Zr0.24) C0.75
	6 85TaC - 10ZrC - 5Ni	100 (Ta0.90, Zr0.10) C0.91

【0028】

20 【表2】

試料 番号	抗折力 (kgf/mm <sup>2</sup> )	硬さ (HV)	平均粒径 (μm)	残留巣孔 (vol %)
本 発 明 品	1 45	1620	13	2
	2 54	1650	4	2
	3 47	1750	12	2
	4 62	1820	9	0.5
	5 60	1310	7	2
	6 57	1990	5	1
	7 50	1470	10	2
	8 64	1580	5	2
比 較 品	1 31	1560	17	6
	2 34	1590	17	4
	3 20	1680	40	3
	4 33	1690	15	4
	5 27	1460	24	1
	6 18	1220	38	10

【0029】

【発明の効果】本発明のタンタル含有複化合物基焼結体は、従来の炭化タンタル100%からなる焼結体に比

40 べて、微粒で残留巣孔1/3~1/2と減少した緻密な焼結体であり、強度においては、約45~100%増加するという顕著な効果がある。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**